(5)

Int. Cl. 2:

C 07 D 265/30

(9) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

A 01 N 9/28

26 56 747

Offenlegungsschrift 26 56 747

@

1

Aktenzeichen:

P 26 56 747.5-44

0

Anmeldetag:

15. 12. 76

€

Offenlegungstag:

29. 6.78

30

Unionspriorität:

39 39 39

(5)

Bezeichnung:

Morpholinderivate

(7)

Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen

@

Erfinder:

Himmele, Walter, Dipl.-Chem. Dr., 6909 Walldorf;

Pommer, Ernst-Heinrich, Dr., 6703 Limburgerhof; Goetz, Norbert, Dipl.-Chem. Dr., 6520 Worms

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

Patentansprüche

 $\widehat{\mathcal{L}}$

Morpholinderivate der Formel

in der R¹, R², R³ und R⁴ Wasserstoff, Methyl oder Äthyl bedeuten und ihre Salze, Molekül- und Additionsverbindungen.

- 2. Fungizid enthaltend ein Morpholinderivat gemäß Anspruch 1.
- 3. N(3-p-tertiär-butyl-phenyl-2-methyl-1-propyl)-2,6-dimethyl-morpholin.
- 4. N(3-p-tertiär-butyl-phenyl-2-methyl-1-propyl)-2-methyl-morpholin.

BASF Aktiengesellschaft

Unser Zeichen: 0.2.32 325 Sws/DK 6700 Ludwigshafen, 13.12.1976

Morpholinderivate

Die vorliegende Erfindung betrifft neue wertvolle Morpholinderivate und ihre Salze und Molekül- und Additionsverbindungen mit guter fungizider Wirkung, Fungizide, die diese Verbindungen enthalten, und Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen mit diesen Verbindungen.

Es ist bekannt, N-Tridecyl-2,6-dimethylmorpholin und seine Salze und seine Molekül- und Additionsverbindungen als Fungizide zu verwenden (DT-PS 11 64 152, DT-PS 11 73 722, DT-OS 24 61 513).

Es wurde gefunden, daß Morpholinderivate der Formel

$$cH_3 - \dot{c} + \frac{cH_3}{cH_3} - cH_2 - \dot{c}H_2 - cH_2 - N = 0$$

in der R¹, R², R³ und R⁴ Wasserstoff oder Methyl oder Äthyl bedeuten und ihre Salze, Molekül- und Additionsverbindungen eine gute fungizide Wirkung haben, die der Wirkung der bekannten Morpholinderivate überlegen ist.

Salze sind beispielsweise die Salze mit anorganischen oder organischen Säuren, z.B. Chloride, Fluoride, Bromide, Jodide, Sulfate, Nitrate, Phosphate, Acetate, Propionate. Molekül- oder Additionsverbindungen entstehen beispielsweise mit Säuren von Tensiden, z.B. Dodecylbenzolsulfonsäure.

Die neuen Verbindungen können, soweit es sich um die 2,6-Dimethylderivate handelt, als cis- und trans-Isomere isoliert werden. Ihre Herstellung erfolgt beispielsweise durch Umsetzung von 2,6۔ محت

Dimethylmorpholin mit 3-p-Tertiär-butyl-phenyl-2-methyl-propanal in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, z.B. Ameisensäure bei Temperaturen von 50 bis 110^oC.

Die folgenden Beispiele erläutern die Herstellung der neuen Verbindungen.

Beispiel 1

Synthese von N(3-p-tert.-Butyl-phenyl-2-methyl-1-propyl)-cis-2,6-dimethylmorpholin

2,6-Dimethylmorpholin, das durch mit Schwefelsäure katalysierter Cyclisierung von Di-isopropanolamin gewonnen wurde, wird durch fraktionierte Destillation über eine mit Edelstahldrahtnetzwendeln gefüllte Destillationskolonne in die cis- und trans-Form aufgetrennt. Ca. 75 % (Gew.%) des 2,6-Dimethylmorpholins liegen in der cis-Form vor, der Rest in trans-Form. Die Trennung der Isomeren durch fraktionierte Destillation gelingt an einer Kolonne mit etwa 40 Trennstufen. Die cis-Form geht als 99%iges Produkt bei 80 - 81°C unter einem Druck von 100 Torr über. Die trans-Form des 2,6-Dimethylmorpholins kann unter den gleichen Bedingungen im Übergangstemperaturbereich bei 88 - 89°/100 Torr als über 95%iges Produkt erhalten werden.

In einer Rührapparatur, die mit Rückflußkühler, Thermometer und Tropftrichter ausgestattet ist, werden 575 g 98%ige Ameisensäure vorgelegt. Unter Rührung und Kühlung werden danach 345 g 99%iges 2,6-cis-Dimethylmorpholin zugetropft. Anschließend wird das Gemisch langsam im Wasserbad auf 70°C erwärmt. Im Verlauf von 4 Stunden werden bei Einhalten einer Temperatur von etwa 100°C zu dem Reaktionsgemisch 612 g 3-p-tert-Butyl-phenyl-2-methyl-propanal zugetropft. Unter starker CO₂-Entwicklung vollzieht sich die Kondensation. Nach Ablauf der Reaktion wird die Mischung noch zwei Stunden unter Rühren bei 100°C gehalten.

- 3/-4

Danach wird unter vermindertem Druck die überschüssige Ameisensäure abdestilliert. Eine weitgehende Abtrennung der Ameisensäure erfolgt im Vakuum einer Wasserstrahlpumpe bei 100°C.

Die Freisetzung der Base aus dem Formiat erfolgt durch Zutropfen von 500 g 40%iger wäßriger Natronlauge. Das Zugeben der Natronlauge erfolgt zweckmäßig bei 80 - 100°C, um das Vermischen der sich ausbildenden Aminphase mit der Laugenphase zu begünstigen. Um die Viskosität zu erniedrigen, werden 200 g Toluol zugegeben. Die organische Phase wird nach Abtrennen der Laugenphase zweimal mit je 250 g Wasser gewaschen.

Zur weiteren Reinigung wird das Amin bei 0,2 Torr über eine Destillationskolonne mit 5 Böden fraktioniert destilliert. Neben einem kleinen Vorlauf (bis 143°C/0,2 Torr; 50 g) werden 865 g N(3-tert.-Butylphenyl-2-methyl-1-propyl)-2,6-cis-dimethylmorpholin erhalten. Diese gehen bei 0,2 Torr zwischen 143 und 146° über. Laut gaschromatographischer Analyse besitzt das Amin einen Gehalt von mehr als 98 % Reinsubstanz. Bezogen auf den Aldehyd wurde eine Ausbeute von 84,5 % erhalten.

Zur Überführung in das Hydrochlorid werden 30 g des Reinproduktes in 50 g Äthanol, das bei Raumtemperatur mit Chlorwasserstoff gesättigt wurde, gelöst. Nach dem Abkühlen werden 23 g des bei 220° schmelzenden Hydrochlorids in sehr reiner Form erhalten.

Beispiel 2

Synthese von N(3-p-tert.Butylphenyl-2-methyl-1-propyl)-2,6-trans-dimethylmorpholin

In 70 g 98%ige Ameisensäure werden 29 g 2,6-trans-Dimethyl-morpholin unter Kühlung mit Eis eingetragen. Unter Rührung werden dann 41 g 3-p-tert.Butylphenyl-2-methyl-propanal zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 6 Stunden auf 100°C erhitzt. Zu Beginn der Umsetzung zeigt sich eine sehr starke CO₂-Entwicklung, die nach

etwa einer Stunde merklich nachläßt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie unter Beispiel 1 näher erläutert wurde.

Bei 5 Torr geht das $N(3-p-tert.Butylphenyl-2-methyl-1-propyl)-2,6-trans-dimethylmorpholin bei 168 - 169° über. Ausbeute 52 g = 86 % bezogen auf Aldehyd. 11 g des Amins werden in 20 g Essigester, der mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt wurde, gelöst. Beim Abkühlen kristallisiert das Hydrochlorid aus. Fp <math>165^{\circ}C$.

Die anderen Verbindungen werden in entsprechender Weise erhalten.

Von den erfindungsgemäßen Verbindungen werden beispielsweise die folgenden genannt:

$$R = CH_{3} - \frac{CH_{3}}{CH_{3}} - CH_{2} - CH_{2} - CH_{2} - CH_{2}$$

Wirkstoff Nr.



6 - 8/-

26567 7- 0.z. 32 325

GEREICHT

- 6-7 0.z. 32 325 2656747

18

$$\mathbf{R-N} \underbrace{\mathbf{C}_{2}^{\mathrm{H}}_{5}}_{\mathbf{C}_{2}^{\mathrm{H}}_{5}}$$

Kp: 146-148°C/0,3 Torr

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe und die entsprechenden Fungizide sind insbesondere geeignet zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten, z.B. Erysiphe graminis (echter Mehltau) an Getreide, Erysiphe cichoriacearum (echter Mehltau) an Kürbisgewächsen, Podosphaera leucotricha an Apfeln, Uncinula necator an Reben, Erysiphe polygoni an Bohnen. Sphaerotheca pannosa an Rosen, Microsphaera querci an Eichen, Botrytis cinerea an Erdbeeren, Reben, Mycosphaerella musicola an Bananen, Puccinia-Arten (Rostpilze) an Getreide, Uromyces appendiculatus und U. phaseoli an Bohnen, Hemileia vastatrix an Kaffee und Rhizoctonia solani. Sie sind systemisch wirksam; sie werden sowohl über die Wurzeln als auch über die Blätter aufgenommen und im Pflanzengewebe transportiert.

Bei der Anwendung der neuen Wirkstoffe zur Behandlung von Pflanzen gegen Pilzinfektionen liegen die Aufwandmengen zwischen 0,025 und 5 kg Wirkstoff/ha Fläche. Zum Oberflächenschutz von Bäumen oder Früchten können die Wirkstoffe auch in Verbindung mit Kunststoffdispersionen 0,25% ig bis 5% ig, bezogen auf das Gewicht der Dispersion, verwendet werden. Die Fungizide enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die Wirkstoffe können mit anderen bekannten Fungiziden gemischt werden. In vielen Fällen erhält man dabei eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums; bei einer Anzahl von Fungizidmischungen in den Gewichtsverhältnissen 1:10 bis 10:1 treten auch synergistische Effekte auf, d.h. die fungizide Wirksamkeit des Kombinationsproduktes ist größer als die der addierten Wirksamkeiten der Einzelkomponenten. Fungizide, die mit den erfindungsgemäßen Verbindungen kombiniert werden können, sind beispielsweise:

Dithiocarbanate und deren Derivate, wie 809826/0021 Zinkdimethyldithiocarbamat,

Die Anwendung erfolgt z.B. in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln, Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten und Öldispersionen kommen Mineralölfraktionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle usw., sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, zum Beispiel Benzol, Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate zum Beispiel Methanol, Athanol, Propanol, Butanol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Chlorbenzol, Isophoron usw., stark polare Lösungsmittel, z.B. Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrolidon, Wasser usw. in Betracht.

Wäßrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulvern), Öldispersionen durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz, Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

An oberflächenaktiven Stoffen sind zu nennen:
Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäuren, Phenolsulfonsäuren, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfonate, Alkali- und Erdalkalisalze der Dibutylnaphthalinsulfonsäure, Lauryläthersulfat, Fettalkoholsulfate, fettsaure Alkali- und Erdalkalisalze, Salze sulfatierter Hexa-

```
Manganäthylenbisdithiocarbamat,
Mangan-Zink-äthylendiamin-bis-dithiocarbamat,
Zinkäthylenbisdithiocarbamat,
Tetramethylthiuramdisulfid,
Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N-äthylen-bis-dithiocarbamat)
und
N,N'-Polyäthylen-bis-(thiocarbamoyl)-disulfid,
Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat),
Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat)
und
N,N'-Polypropylen-bis-(thiocarbamoyl)-disulfid;
heterocyclische Verbindungen, wie
N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid,
N-Trichlormethylthio-phthalimid,
N-(1,1,2,2-Tetrachloräthylthio)-tetrahydrophthalimid,
 1-(Butylcarbamoyl)-2-benzimidazol-carbaminsäuremethylester,
 2-Methyloxycarbonylamino-benzimidazol,
 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid,
 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin,
 5-Butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin,
 1,2-Bis-(3-äthoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol,
 1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol
 und verschiedene andere Fungizide, wie
 Dodecylguanidinacetat,
 N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwefelsäure-
  diamid,
  2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid,
  2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäure-cyclohexylamid,
  2-Jodbenzoesäureanilid,
  2-Brombenzoesäureanilid,
  3-Nitro-isophthalsäure-diisopropylester,
  1-(1,2,4-Triazolyl-1')-[1-(4'-chlorphenoxy)]-3,3-dimethylbutan-
  1-(1-Imidazoly1)-2-allyloxy-2-(2,4-dichlorphenyl)-äthan,
  Piperazin-1,4-diyl-bis-1-(2,2,2-Trichlorathyl)-formamid,
  2,4,5,6-Tetrachlor-isophthalonitril,
   1,2-Dimethyl-3,5-diphenyl-pyrazoliniummethylsulfat.
```

Wirkstoff Nr.

Beispiel 3

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizenkeimlingen der Sorte "Jubilar" werden mit wäßrigen Emulsionen aus 80 % (Gewichtsprozent) Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel besprüht und nach dem Antrocknen des Spritzbelages mit Oidien (Sporen) des Weizenmehltaus (Erysiphe graminis var. tritici) bestäubt. Die Versuchspflanzen werden anschließend im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C und 75 bis 80 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Nach 10 Tagen wird das Ausmaß der Mehltaupilzentwicklung ermittelt.

Wirkstoff	Befall der Blätter nach Spritzungen mit x %iger Wirkstoffbrühe			
	x = 0,006	0,012	0,025	0,05
1	1-2	1	0-1	0
2 .	1	0-1	0	0
3	0	0	0	0
4	1	0	0	0
5	0	0	0	0
6	1	0	0	0

decanole, Heptadecanole, Octadecanole, Salze von sulfatiertem Fettalkoholglykoläther, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyäthylen-octylphenoläther, äthoxyliertes Isooctylphenol-, Octylphenol-, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykoläther. Tributylphenylpolyglykoläther, Alkylarylpolyätheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholäthylenoxid-Kondensate, äthoxylier-

Pulver, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

tes Rizinusöl, Polyoxyäthylenalkyläther, äthoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykolätheracetal, Sorbitester, Lignin,

Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Kreide, Talkum, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatemeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehle, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

Zu den Mischungen oder Einzelwirkstoffen können öle verschiedenen Typs, Herbizide, Fungizide, Nematozide, Insektizide, Bakterizide, Spurenelemente, Düngemittel, Antischaummittel (z.B. Silikone), Wachstumsregulatoren, Antidotmittel oder andere wirksame Verbindungen, zugesetzt werden.

Für die folgenden Versuche wurden folgende bekannte Vergleichssubstanzen verwendet.

80 % des zu prüfenden Wirkstoffes und 20 % Natriumligninsulfonat enthalten, besprüht und im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C und bei 75 - 80 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Nach 10 Tagen wird das Ausmaß der Rostpilzentwicklung beurteilt.

Wirkstoff	Befall der Blätter nach Spritzungen mit x %iger Wirkstoffbrühe			
	x = 0,025	0,05	0,1	
1	2-3	1-2	0	
3	0	0	0	
4	0	0	0	
5	0	0	0	
6	0	0	0	
7)	4	3	2	
8) bekannt	4	4	3	
9)	4	3	3	
Kontrolle (unbehandelt)		4		

0 = kein Befall, abgestuft bis 5 = Totalbefall

Beispiel 6

Man vermischt 90 Gewichtsteile der Verbindung 3 mit 10 Gewichtsteilen N-Methyl-X-pyrrolidon und erhält eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinster Tropen geeignet ist.

Beispiel 7

20 Gewichtsteile der Verbindung 4 werden in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen Xylol, 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-mono- äthanolamid, 5 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 5 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Ausgießen und feines

	- 14, -		0.Z. 32 325		
	12			2656747	7
7)	3-4	3	2	1	
8) bekannt	4	. 4	2	1	
9)	2	1	1	0	
Kontrolle (unbehandelt)		4.			

0 = kein Befall, abgestuft bis 5 = Totalbefall

Beispiel 4

In einem weiteren Versuch werden, wie in Beispiel 3 beschrieben, Blätter von in Töpfen gewachsenen Gerstenkeimlingen der Sorte "Firlbecks Union" behandelt und mit Sporen (Konidien) des Gerstenmehltaus (Erysiphe graminis var. hordei) bestäubt.

Wirkstoff	Befall der Blätter nach Spritzungen mit x %iger Wirkstoffbrühe			
	x = 0,006	0,012	0,025	•
1	.0	0	0	
2	0	0	0	
3	0	0	0	•
4	0	0	0	
5	0	0	0	
6	0	. 0	0	
7)	2	1	0-1	
8) bekannt	· 3	1	1	
Kontrolle (unbehandelt)	ц			

0 = kein Befall, abgestuft bis 5 = Totalbefall

Beispiel 5

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizenpflanzen werden mit Sporen des Weizenbraunrostes (Puccinia recondita) künstlich infiziert und 48 Stunden lang bei 20 - 25°C in einer wasserdampfgesättigten Kammer aufgestellt. Danach werden die Pflanzen mit wäßrigen Spritzbrühen, die in dem Wasser gelöst oder emulgiert eine Mischung aus

o.z. 32 325

2656747

Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gewichtsprozent des Wirkstoffs enthält.

Beispiel 8

20 Gewichtsteile der Verbindung 3 werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 30 Gewichtsteilen Isobutanol, 20 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gewichtsprozent des Wirkstoffs enthält.

Beispiel 9

20 Gewichtsteile der Verbindung 4 werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gewichtsteilen Cyclohexanol, 65 Gewichtsteilen einer Mineralölfraktion vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gewichtsprozent des Wirkstoffs enthält.

Beispiel 10

20 Gewichtsteile des Wirkstoffs 5 werden mit 3 Gewichtsteilen des Natriumsalzes der Diisobutylnaphthalin-A-sulfonsäure, 17 Gewichtsteilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 60 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in 20 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gewichtsprozent des Wirkstoffs enthält.

Beispiel 11

3 Gewichtsteile der Verbindung 3 werden mit 97 Gewichtsteilen feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gewichtsprozent des Wirkstoffs enthält.

Beispiel 12

30 Gewichtsteile der Verbindung 4 werden mit einer Mischung aus 92 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gewichtsteilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde, innig vermischt. Man erhält auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit guter Haftfähigkeit.

Beispiel 13

40 Gewichtsteile des Wirkstoffs 3 werden mit 10 Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensats, 2 Teilen Kieselgel und 48 Teilen Wasser innig vermischt. Man erhält eine stabile wäßrige Dispersion. Durch Verdünnen mit 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,04 Gewichtsprozent Wirkstoff enthält.

Beispiel 14

20 Teile des Wirkstoffs 4 werden mit 2 Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Teile Fettalkohol-polyglykoläther, 2 Teile Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-kondensats und 68 Teile eines paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölige Dispersion.

